



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 14 317 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 43 14 317.2
㉑ Anmeldetag: 30. 4. 93
㉒ Offenlegungstag: 3. 11. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
A 61 K 7/13
D 06 P 3/04
D 06 P 1/642
D 06 P 1/651
D 06 P 1/62
D 06 P 1/673
A 61 K 7/06
// C09B 7/00,55/00,
D06P 3/16,3/30,3/62,
3/40,3/24,3/52,3/70

DE 43 14 317 A 1

㉗ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:
Möller, Hinrich, Dr., 4019 Monheim, DE; Höffkes,
Horst, Dr., 4000 Düsseldorf, DE

㉙ Isatinhaltige Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern

㉚ Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, die Isatine in Kombination mit bestimmten primären aliphatischen Aminen, heterocyclischen oder isocyclischen aromatischen Verbindungen, aromatischen Carbon- und Sulfonsäuren, Anilinderivaten, Dianilinderivaten oder Aminosuktern enthalten.

DE 43 14 317 A 1

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, insbesondere menschlichen Haaren, die Isatine und eine weitere Verbindung enthalten. In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten diese Mittel zusätzlich ein Ammonium- oder Metallsalz.

Für das Färben von keratinhaltigen Fasern, z. B. Haaren, Wolle oder Pelzen, kommen im allgemeinen entweder direktziehende Farbstoffe oder Oxidationsfarbstoffe, die durch oxidative Kupplung einer oder mehrerer Entwicklerkomponenten untereinander oder mit einer oder mehreren Kupplerkomponenten entstehen, zur Anwendung. Mit Oxidationsfarbstoffen lassen sich zwar intensive Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften erzielen, die Entwicklung der Farbe geschieht jedoch unter dem Einfluß von Oxidationsmitteln wie z. B. H_2O_2 , was häufig Schädigungen der Faser zur Folge hat. Direktziehende Farbstoffe werden unter schonenderen Bedingungen appliziert, ihr Nachteil liegt jedoch darin, daß die Färbungen häufig nur über unzureichende Echtheitseigenschaften verfügen.

Färbesysteme auf Basis von Isatin oder Isatinderivaten bieten hier eine Alternative. Isatin ist als Direktfarbstoff zum Färben von Keratinfasern alleine oder in Kombination mit Chinonfarbstoffen in der deutschen Offenlegungsschrift DE 36 35 147 A1 beschrieben worden. Die Variationsbreite der erzielbaren Nuancen ist jedoch beschränkt. In den allermeisten Fällen erhält man eine goldfarbene Färbung.

Ein weiteres isatinhaltiges Färbesystem wird in der europäischen Offenlegungsschrift EP 359 465 A2 beschrieben. Hier wird die Färbung mit Hilfe eines aus der Reaktion eines Isatins mit einem Anilinderivat entstehenden Ketimins (Schiff'sche Base) erzielt. Das Ketimin wird entweder als solches auf keratinische Fasern aufgebracht und entwickelt dort eine Färbung, oder aber eine aus einem Isatin und einem Anilinderivat bestehende Mischung wird auf die Faser aufgebracht und bildet zunächst "in situ" das Ketimin, woraufhin sich auf der Faser die Färbung entwickelt.

Die europäische Offenlegungsschrift EP 497 697 A1 beschreibt Haarfärbemittel auf Basis von Isatinen und Aminoindolen oder -indolen mit primärer Aminogruppe, wobei sich in einer Kondensationsreaktion Schiff'sche Basen bilden.

Die europäische Offenlegungsschrift EP 0 502 783 A1 beschreibt Haarfärbemittel, die Isatine und Aminopyridine oder Isatine und Aminopyrimidine mit primärer Aminogruppe enthalten.

Die europäische Offenlegungsschrift EP 0 502 784 A1 beschreibt Haarfärbemittel, die Isatine und substituierte Diamine oder Aminophenole oder aber Isatine und (Bisaryl)-alkylendiamine enthalten.

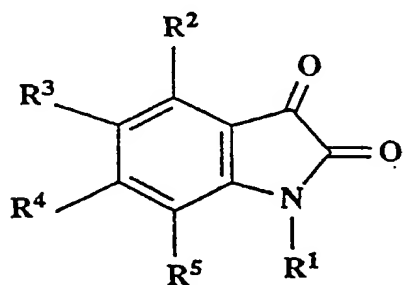
Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich Isatine in Kombination mit einer Reihe von weiteren Verbindungen zum Färben von keratinhaltigen Fasern eignen, darunter auch sekundäre und tertiäre Amine, also Amine, die nicht in der Lage sind, Schiff'sche Basen zu bilden.

Als keratinhaltige Fasern kommen z. B. Wolle, Pelze, Felle und menschliche Haare in Betracht. Obwohl die besten Färbungen an Keratinfasern erzielt werden, können die erfindungsgemäßen Färbemittel auch prinzipiell zum Färben anderer Naturfasern wie z. B. Baumwolle, Jute, Sisal, Leinen oder Seide, modifizierter Naturfasern wie z. B. Regeneratcellulose, Nitro-, Alkyl-, Hydroxyalkyl- oder Acetylcellulose und synthetischer Fasern wie z. B. Polyamid-, Polyacrylnitril-, Polyurethan- und Polyesterfasern verwendet werden.

Die im folgenden näher bezeichneten Färbemittel verfügen über sehr gute anwendungstechnische Eigenschaften wie z. B. Egalisiervermögen und Farbaufzugvermögen. Die mit den erzielten Färbemitteln erzielten Färbungen sind lichtecht, reibecht, waschecht und verfügen über eine gute Beständigkeit gegenüber Dauerwellflüssigkeiten.

Gegenstand der Erfindung sind Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend

— mindestens ein Isatinderivat der Formel I



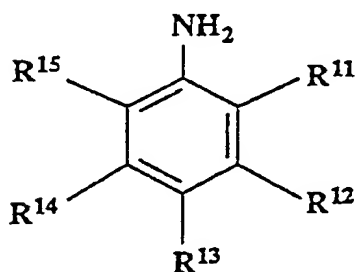
(I),

wobei R^1 Wasserstoff, eine $C_1 - C_4$ -Alkylgruppe, eine $C_2 - C_4$ -Hydroxyalkylgruppe, eine $C_2 - C_{20}$ -Acylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzoylgruppe und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen, Sulfogruppen, Carboxylgruppen, $C_1 - C_4$ -Alkylgruppen, $C_1 - C_4$ -Alkoxygruppen oder NR^6R^7 -Gruppen bedeuten, wobei R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, $C_1 - C_4$ -Alkylgruppen oder $C_2 - C_4$ -Hydroxyalkylgruppen darstellen, und zwei benachbarte Gruppen R^3 , R^4 und R^5 auch eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen können,

— mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe

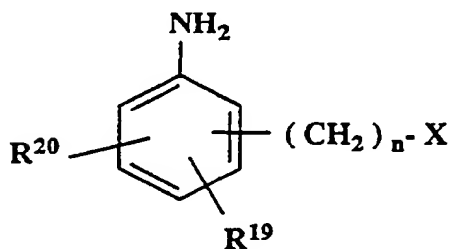
a) der primären aliphatischen Amine, die in der C-Kette mindestens eine zusätzliche Gruppe NR^8R^9

oder OR^{10} tragen, wobei R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkylgruppen, C_2-C_4 -Hydroxyalkylgruppen oder $C_2-C_4-(C_1-C_4\text{-Alkoxy})$ -alkylgruppen bedeuten,
 b) der heterocyclischen oder isocyclischen aromatischen Verbindungen ohne primäre Aminogruppe,
 c) der aromatischen Carbon- und Sulfonsäuren mit primärer Aminogruppe,
 d) der Anilinderivate der Formel II



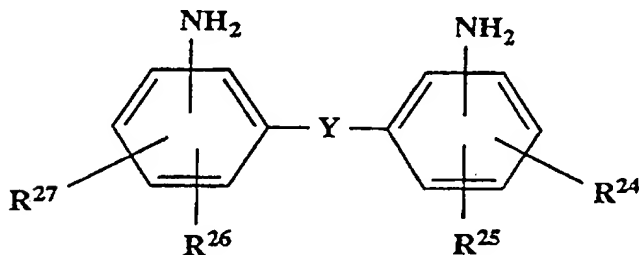
(II),

wobei R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} und R^{15} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkylgruppen, C_2-C_4 -Hydroxyalkylgruppen, $C_2-C_4-(C_1-C_4\text{-Alkoxy})$ -alkylgruppen oder Gruppen $NR^{16}R^{17}$ oder OR^{18} darstellen, wobei R^{16} , R^{17} und R^{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkylgruppen, C_2-C_4 -Hydroxyalkylgruppen oder $C_2-C_4-(C_1-C_4\text{-Alkoxy})$ -alkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens zwei der Gruppen R^{11} bis R^{15} keine $NR^{16}R^{17}$ - und/oder OR^{18} -Gruppe darstellen,
 e) der Anilinderivate der Formel III



(III),

wobei n für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und X für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht und R^{19} und R^{20} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkylgruppen, C_2-C_4 -Hydroxyalkylgruppen, $C_2-C_4-(C_1-C_4\text{-Alkoxy})$ -alkylgruppen oder Gruppen $NR^{21}R^{22}$ oder OR^{23} darstellen, wobei R^{21} , R^{22} und R^{23} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkylgruppen, C_2-C_4 -Hydroxyalkylgruppen oder $C_2-C_4-(C_1-C_4\text{-Alkoxy})$ -alkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R^{19} und R^{20} eine Gruppe $NR^{21}R^{22}$ oder OR^{23} darstellt,
 f) der Dianilinderivate der Formel IV



(IV),

wobei Y für eine direkte Bindung oder für eine Gruppe CO , SO , O , S oder $O-(CH_2-Z-CH_2-O)_m$ steht, wobei Z für eine direkte Bindung, eine Gruppe CH_2 , $CHOH$ oder $CH_2OC_2H_4OCH_2$ steht, und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, oder Y auch eine gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die gegebenenfalls durch OH substituiert sein kann, bedeutet und R^{24} , R^{25} , R^{26} und R^{27} Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkylgruppen, C_2-C_4 -Hydroxyalkylgruppen, $C_2-C_4-(C_1-C_4\text{-Alkoxy})$ -alkylgruppen oder Gruppen $NR^{28}R^{29}$ oder OR^{30} darstellen, wobei R^{28} , R^{29} und R^{30} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkylgruppen, C_2-C_4 -Hydroxyalkylgruppen oder $C_2-C_4-(C_1-C_4\text{-Alkoxy})$ -alkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß jeweils mindestens eine der Gruppen R^{24} und R^{25} und eine der Gruppen R^{26} und R^{27} eine Gruppe $NR^{28}R^{29}$ oder OR^{30} darstellt,
 g) der nicht-aromatischen unsubstituierten oder mit einer der Gruppen Amino- (C_1-C_4) -alkyl, Hydroxy- (C_1-C_4) -alkyl oder Carboxyl substituierten Heterocyclen,
 h) der Aminosucker

— und einen wasserhaltigen Träger.

Besonders gute Färbeergebnisse erzielt man mit den erfindungsgemäßen Mitteln, wenn im Isatinderivat der Formel I R^1 Wasserstoff ist und R^2 , R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Methyl-, Sulfogruppen oder NR^6R^7 -Gruppen darstellen, worin R^6 und R^7 Wasserstoff bedeuten. Besonders bevorzugt ist der Grundkörper Isatin selbst.

In allen Fällen können auch die Salze der Isatinderivate der Formel I und der unter a) bis g) aufgeführten Verbindungen verwendet werden. Im Falle von Verbindungen mit Aminfunktionen kommen z. B. die Sulfate, Hydrochloride oder Hydrobromide in Frage, im Falle von Verbindungen mit Carboxy- oder Sulfogruppen kommen z. B. die Alkali- oder Ammoniumsalze in Frage oder aber auch innere Salze.

Es könne auch Gemische von verschiedenen Isatinen der Formel I oder deren Salzen verwendet werden. Außerdem können auch Gemische der unter a) bis g) aufgeführten Verbindungen verwendet werden.

Bevorzugte Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern sind solche, in denen

— die oben unter a) näher bezeichneten aliphatischen Amine ausgewählt sind aus 2-Aminoethanol, 2-Methoxyamin, 2-Ethoxyethylamin, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, 2,3-Dihydroxypropylamin, 4-Hydroxypropylamin, 2-Aminopropan-1,3-diol, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, 2-Amino-2-hydroxymethylpropan-1,3-diol, Tetrahydroxypentylaminen, Pentahydroxyhexylaminen, 1,2-Diaminoethan, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,3-Diamino-2-propanol, 2-(2-Aminoethylamino)-ethylamin, 2-(2-Aminoethylamino)-ethanol, 3-(2-Aminoethylamino)-propylamin, 3-(2-Aminoethylamino)-propanol,

— die oben unter b) aufgeführten heterocyclischen oder isocyclischen aromatischen Verbindungen ohne primäre Aminogruppe ausgewählt sind aus Indolin, Indol, Pyrrol, 3-Pyrrolin, Pyrrolidin, 1-Methylpyrrol, 2-Methylpyrrol, 3-Methylpyrrol, 2,5-Dimethylpyrrol, Pyrazol, 3-Methylpyrazol, Imidazol, Indoxylacetat, Tetrahydrochinolin, Tetrahydroisochinolin, 2-Indolcarbonsäure, 3-Indolyllessigsäure, 4-Dimethylaminopyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, Pyrrol-2-carbonsäure, 2-Methylresorcin,

— die oben unter c) aufgeführten aromatischen Carbon- und Sulfonsäuren mit primärer Aminogruppe ausgewählt sind aus 2-, 3- oder 4-Aminobenzoessäure, 2-, 3- oder 4-Phenyllessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- oder 3,5-Diaminobenzoessäure, 4- oder 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzoessäure, 4-Amino-3-hydroxybenzoessäure, 2-, 3- oder 4-Aminobenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 3-Aminophtalsäure, 5-Aminoisophtalsäure,

— die oben unter d) näher bezeichneten Anilinderivate der Formel II ausgewählt sind aus 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaminobenzol, Hexaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzkatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzkatechin,

— die oben unter e) näher bezeichneten Anilinderivate der Formel III ausgewählt sind aus 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 3-Aminomethyl-4-aminophenol, 3-(2,5-Diaminophenyl)-propanol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Aminomethyl-5-aminophenol, 2-(2,4-diaminophenyl)-ethanol,

— die oben unter f) näher bezeichneten Dianilinderivate der Formel VI ausgewählt sind aus 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfoxid, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminobenzodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocan,

— die oben unter g) aufgeführten nicht-aromatischen Heterocyclen ausgewählt sind aus Piperidin, Piperazin, 1-(2-Aminoethyl)-piperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)-piperazin, 3-Pyrrolin, Pyrrolidin, Thiazolidin, Thiazolidin-4-carbonsäure, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure.

— die oben unter h) aufgeführten Aminosucker ausgewählt sind aus D-Glucosamin und D-Galactosamin.

Wenn man den erfindungsgemäßen Färbemitteln bestimmte Ammonium- oder Metallsalze zusetzt, erhält man bei relativ niedrigen Temperaturen bereits nach kurzer Zeit besonders farbtintensive Ausfärbungen.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind deshalb Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern, die mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze enthalten.

Besonders geeignete Salze sind Ammoniumcarbonat, Ammoniumacetat, Natriumacetat, Lithiumacetat, Kaliumacetat, Natriumglykolat, Natriumlactat, Calciumgluconat. Die erfindungsgemäßen Färbemittel ergeben bei Temperaturen von 35°C schon nach 30 Minuten intensive Färbungen mit einem großen Nuancenspektrum. Sie eignen sich deshalb besonders zum Färben von menschlichen Haaren, da sich eine Temperatur von 35°C am Kopf ohne zusätzliche Heizquelle erreichen läßt.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens ein oben unter a) näher bezeichnetes primäres aliphatisches Amin in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und ein wasserhaltigen Träger.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens eine oben unter b) aufgeführte heterocyclische oder isocyclische aromatische Verbindung ohne primäre Aminogruppe in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in

einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens eine oben unter c) aufgeführte aromatische Carbon- oder Sulfonsäure mit primärer Aminogruppe in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens ein oben unter d) näher bezeichnetes Anilinderivat der Formel II in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens ein oben unter e) näher bezeichnetes Anilinderivat der Formel III in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens ein oben unter f) näher bezeichnetes Dianilinderivat der Formel IV in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend Isatine der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, mindestens eine oben unter g) näher bezeichnete nichtaromatische heterocyclische Verbindung in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand sind Haarfärbemittel enthaltend Isatine der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, einen oben unter h) aufgeführten Aminozyucker in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mMol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

Wasserhaltige Träger sind z. B. Cremes, Emulsionen, Gele oder auch tensidhaltige schäumende Lösungen, wie z. B. Shampoos oder andere Zubereitungen, die für die Anwendung auf dem Haar geeignet sind. Der wasserhaltige Träger enthält üblicherweise Netz- und Emulgiermittel wie anionische, nichtionische oder ampholytische Tenside, z. B. Fettalkoholsulfate, Alkylsulfonate, α -Olefin sulfonate, Fettalkoholpolyglykolethersulfate, Alkylglycoside, Ethylenoxidanlagerungsprodukte an Fettalkohole, an Fettsäuren, an Alkylphenole, an Sorbitanfettsäureester, an Fettsäurepartialglyceride und Fettsäurealkanolamide; Verdickungsmittel, z. B. Fettalkohole, Fettsäuren, Paraffinöle, Fettsäureester und andere Fettkomponenten in emulgierter Form; wasserlösliche polymere Verdickungsmittel wie natürliche Gummen, z. B. Gummi arabicum, Karaya-Gummi, Guar-Gummi, Johannisbrotkernmehl, Leinsamengummen und Pektin, biosynthetische Gummen, z. B. Xanthan-Gummi und Dextrane, synthetische Gummen, z. B. Agar-Agar und Algin, Stärke-Fractionen und Derivate wie Amylose, Amylopektin und Dextrine, modifizierte Cellulosemoleküle, z. B. Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Carboxymethylcellulose, Tone wie z. B. Bentonit oder vollsynthetische Hydrokolloide, z. B. Polyvinylalkohol oder Polyvinylpyrrolidon, haarpflegende Zusätze, wie z. B. wasserlösliche kationische Polymere, anionische Polymere, nichtionische Polymere, amphotere oder zwitterionische Polymere, Pantothen säure, Vitamine, Pflanzenextrakte oder Cholesterin, pH-Stellmittel, Komplexbildner und Parfümöle sowie Reduktionsmittel zur Stabilisierung der Inhaltsstoffe, z. B. Ascorbinsäure, schließlich können auch Farbstoffe zum Einfärben der kosmetischen Zubereitungen enthalten sein.

Besonders bevorzugt sind die Haarfärbemittel wenn sie zusätzlich ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- oder Gadoliniumsalze in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 2 bis 15 mMol, bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, enthalten.

Der pH-Wert der Zubereitung liegt entweder im Bereich des sich für die jeweilige Verbindung a) bis h) spontan einstellenden pH-Wertes, er kann aber auch auf einen Wert zwischen 3 und 10 eingestellt werden, vorzugsweise liegt der pH-Wert bei ca. 6. Dabei ist zu beachten, daß die Farbnuance in einigen Fällen pH-abhängig ist.

Zum Haarefärben werden die erfindungsgemäßen Haarfärbemittel in Form eines wasserhaltigen kosmetischen Trägers in einer Menge von 100 g auf das Haar aufgebracht, ca. 30 Minuten dort belassen und dann ausgespült oder mit einem handelsüblichen Haarshampoo ausgewaschen.

Für die Konfektionierung der erfindungsgemäßen Haarfärbemittel gibt es mehrere Möglichkeiten.

Enthält das Haarfärbemittel lediglich die beiden Komponenten Isatinderivat und Verbindung a) bis h), so gibt es zwei Möglichkeiten der Konfektionierung, entweder beide Komponenten in einem Behälter oder beide Komponenten in getrennten Behältern. Bei Konfektionierung in getrennten Behältern können die beiden Komponenten nacheinander auf das Haar aufgetragen werden oder aber kurz vor der Anwendung zusammen gemischt werden.

Enthält das Färbemittel die drei Komponenten Isatinderivat, Verbindung a) bis h) und Ammonium- oder Metallsalz, so gibt es drei Möglichkeiten der Konfektionierung, in einem, in zwei oder in drei Behältern.

In der folgenden Darstellung steht I für Isatinderivat, V für Verbindung a) bis h) S für Salz:

1) Konfektionierung in einem Behälter: I + A + S

2) Konfektionierung in zwei Behältern:

a) Behälter 1 : I + S, Behälter 2 : V

b) Behälter 1 : V + S, Behälter 2 : I

c) Behälter 1 : V + I, Behälter 2 : S

Bei jeder der drei Konfektionierungsvarianten 2a), 2b) und 2c) können die Komponenten vor der Anwendung auf dem Haar zusammengemischt werden oder aber nacheinander auf das Haar aufgebracht werden.

Bei einer getrennten Applikation auf dem Haar bestehen die beiden Möglichkeiten, zunächst den Inhalt des Behälters 1 und anschließend den Inhalt des Behälters 2 auf das Haar aufzutragen oder aber zuerst den Inhalt des Behälters 2 und anschließend den Inhalt des Behälters 1 aufzutragen.

3) Konfektionierung in drei Behältern:

Behälter 1 : I, Behälter 2 : V, Behälter 3 : S.

Die drei Komponenten I, V und S können in einer beliebigen Reihenfolge nacheinander auf das Haar aufgebracht werden, sie können aber auch kurz vor der Anwendung zusammengemischt werden.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zunächst nur zwei der drei Komponenten I, V und S zusammenzumischen, diese Mischung auf das Haar aufzubringen, um dann erst die dritte Komponente hinzuzugeben.

Beispiele

Beispiel 1

Herstellung einer Färbelösung

Es wurde eine Aufschlämmung von 10 mMol Isatin und 1 mMol einer der in Anspruch 1 unter a) bis h) aufgeführten Komponenten in 100 ml Wasser bereitet. Die erfindungsgemäß besonders bevorzugten Zusammensetzungen enthielten zusätzlich 10 mMol Ammonium- oder Metallsalz. Die Aufschlämmung wurde auf Siedetemperatur erhitzt und nach dem Abkühlen filtriert, der pH-Wert wurde anschließend mit Salzsäure auf 6 eingestellt.

In diese Färbelösung wurden bei 35°C 30 Minuten lang zu 90% ergraute, nicht vorbehandelte Menschenhaare eingebracht. Die jeweiligen Färbetemperaturen, Färbedauern, Farbnuancen und Farbtiefen sind Tabelle 1 zu entnehmen.

Die Farbtiefe wurde dabei nach folgender Skala bewertet:

- : keine oder eine sehr blasse Ausfärbung
- (+): schwache Intensität
- + : mittlere Intensität
- + (+): mittlere bis starke Intensität
- + + : starke Intensität
- + + (+): starke bis sehr starke Intensität
- + + + : sehr starke Intensität.

Tabelle 1

Ausfärbungen mit Isatin

Verbindung gemäß Anspruch 1 a) bis h)	Salz (jeweils 10mMol)	Färbenuance	Farbtiefe	5
-	NaAc	gelb	(+)	10
Ethanolamin	NaAc	kupferrot	+(+)	15
1,2-Diaminoethan	NaAc	rotbraun	++	20
2-Indolcarbon- säure	NaAc	gelborange	(+)	25
Pyrrol	NaAc	schwarz	+++	30
4-Dimethylamino- pyridin	NaAc	orangegeib	+	35
Indoxylacetat	NaAc	hellkupfer	+(+)	40
Pyrazol	NaAc	orangegeib	(+)	45
2,3-Dimethyl- pyrrol	NaAc	gelborange	+(+)	50
Indolin	NaAc	kupfer	+	55
2-Pyrrolcarbon- säure	NaAc	orangebraun	+(+)	60

65

	Thiophen	NaAc	gelb	+
5	Furan	NaAc	gelb	+
10	Thiophen-2-essigsäure	NaAc	tiefgelb	+
15	N-Methylpyrrol	NaAc	gelb	+
20	3-Indolylessigsäure	NaAc	orange gelb	(+)
25	2-Pyrrolcarbon-säure	NaAc	orangebraun	+(+)
30	Pyrrol	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	olivegrün	++
35	Pyrrol	LiAc	olivegelb	++
40	Pyrrol	Na-Glykolat	olivegrün	+(+)
45	2,6-Dihydroxy-3,4-Dimethylpyridin	NaAc	gelbbraun	++
50	2-Methylresorcin	NaAc	tiefgelb	++(+)
55	4-Aminobenzoesäure	NaAc	orange gelb	+(+)
60	3,4-Diaminobenzoesäure	NaAc	reingelb	+

65

3,4-Diaminoben- zoensäure	-	gelb	(+)	5
3,4-Diaminoben- zoensäure	Na-Glykolat	orangegeib	+	10
3,5-Diaminoben- zoensäure	NaAc	dunkelgelb	++	15
1,2,4,5-Tetraami- nobenzol x 4 HCl	NaAc	rotbraun (kastanie)	++(+)	20
2-(2,5-Diamino- phenyl)-ethanol	NaAc	dunkelrot	++(+)	25
3-Aminomethyl- 4-hydroxyanilin	NaAc	braunorange	++	30
4'4-Diaminostil- ben x 2 HCl	NaAc	braungelb	++	35
1,8-Bis-(2,5- diaminophenoxy)- 3,6-dioxaoctan	NaAc	dunkelrot schwarz	++	40
1,3-Bis-(2,4-di- aminophenoxy)- propan x 4 HCl	NaAc	tiefbraun	++	50
1-(2-Aminoethyl)- piperazin	NaAc	grauorange	+	55
D-Glucosamin	NaAc	kupfer	+(+)	60
				65

Beispiel 2

Die Färbelösung wurde analog Beispiel 1 hergestellt, jedoch mit Isatin-5-Sulfonsäure anstelle von Isatin:

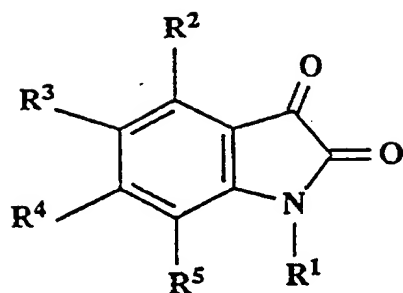
Tabelle 2

Ausfärbungen mit Isatin-5-Sulfonsäure

Verbindung gemäß Anspruch 1 a) bis h)	Salz (jeweils 10mMol)	Färbenuance	Farbtiefe
2,4,5,6-Tetra- aminopyrimidin	NaAc	kupfer	++
1,2,4,5-Tetra- aminobenzol	NaAc	olivebraun	++
1,8 bis (2,5-Di- aminophenoxy) 3,6-Dioxaoctan	NaAc	rotviolet	++
2-(2,5-Diamino- phenyl)-ethanol	NaAc	dunkelvioletrot	+++
3,4-Diaminoben- zoessäure	NaAc	gelb	+(+)
-	NaAc	gelb	+
-	NaAc, ZnCl ₂	gelb	+(+)

Patentansprüche

1. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern enthaltend
— mindestens ein Isatinderivat der Formel I

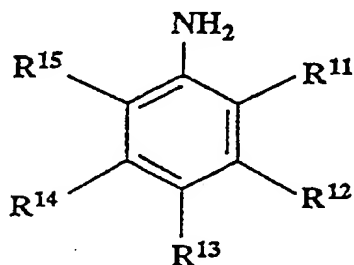


(I),

wobei R¹ Wasserstoff, eine C₁–C₄-Alkylgruppe, eine C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppe, eine C₂–C₂₀-Acylgruppe, eine Phenylgruppe oder eine Benzoylgruppe und R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Nitrogruppen, Sulfogruppen, Carboxylgruppen, C₁–C₄-Alkylgruppen, C₁–C₄-Alkoxygruppen oder NR⁶R⁷-Gruppen bedeuten, wobei R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkylgruppen oder C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppen darstellen, und zwei benachbarte Gruppen R³, R⁴ und R⁵ auch eine Alkylendioxygruppe mit 1 bis 4 C-Atomen darstellen können,

– mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe

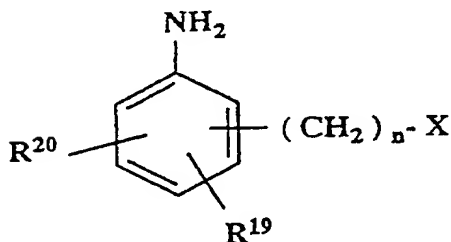
- a) der primären aliphatischen Amine, die in der C-Kette mindestens eine zusätzliche Gruppe NR⁸R⁹ oder OR¹⁰ tragen, wobei R⁸, R⁹ und R¹⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkylgruppen, C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppen oder C₂–C₄–(C₁–C₄-Alkoxy)-alkylgruppen bedeuten,
- b) der heterocyclischen oder isocyclischen aromatischen Verbindungen ohne primäre Aminogruppe,
- c) der aromatischen Carbon- und Sulfonsäuren mit primärer Aminogruppe,
- d) der Anilinderivate der Formel II



(II),

wobei R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴ und R¹⁵ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkylgruppen, C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppen, C₂–C₄–(C₁–C₄-Alkoxy)-alkylgruppen oder Gruppen NR¹⁶R¹⁷ oder OR¹⁸ darstellen, wobei R¹⁶, R¹⁷ und R¹⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkylgruppen, C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppen oder C₂–C₄–(C₁–C₄-Alkoxy)-alkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß höchstens zwei der Gruppen R¹¹ bis R¹⁵ keine NR¹⁶R¹⁷- und/oder OR¹⁸-Gruppe darstellen,

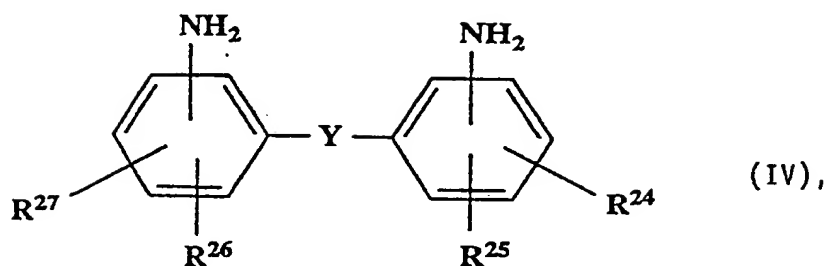
e) der Anilinderivate der Formel III



(III),

wobei n für eine ganze Zahl von 1 bis 4 und X für eine Hydroxy- oder Aminogruppe steht und R¹⁹ und R²⁰ Wasserstoff, C₁–C₄-Alkylgruppen, C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppen, C₂–C₄–(C₁–C₄-Alkoxy)-alkylgruppen oder Gruppen NR²¹R²² oder OR²³ darstellen, wobei R²¹, R²² und R²³ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁–C₄-Alkylgruppen, C₂–C₄-Hydroxyalkylgruppen oder C₂–C₄–(C₁–C₄-Alkoxy)-alkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß mindestens eine der Gruppen R¹⁹ und R²⁰ eine Gruppe NR²¹R²² oder OR²³ darstellt,

f) der Dianilinderivate der Formel IV



wobei Y für eine direkte Bindung oder für eine Gruppe CO, SO, O, S oder O-(CH₂-Z-CH₂-O)_m steht, wobei Z für eine direkte Bindung, eine Gruppe CH₂, CHOH oder CH₂OC₂H₄OCH₂ steht, und m eine ganze Zahl von 1 bis 4 bedeutet, oder Y auch eine gesättigte oder ungesättigte Alkylengruppe mit 1 bis 4 C-Atomen, die gegebenenfalls durch OH substituiert sein kann, bedeutet und R²⁴, R²⁵, R²⁶ und R²⁷ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylgruppen, C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen, C₂-C₄-(C₁-C₄-Alkoxy)-alkylgruppen oder Gruppen NR²⁸R²⁹ oder OR³⁰ darstellen, wobei R²⁸, R²⁹ und R³⁰ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₄-Alkylgruppen, C₂-C₄-Hydroxyalkylgruppen oder C₂-C₄-(C₁-C₄-Alkoxy)-alkylgruppen bedeuten, mit der Maßgabe, daß jeweils mindestens eine der Gruppen R²⁴ und R²⁵ und eine der Gruppen R²⁶ und R²⁷ eine Gruppe NR²⁸R²⁹ oder OR³⁰ darstellt,

g) der nicht-aromatischen unsubstituierten oder mit einer der Gruppen Amino-(C₁-C₄)-alkyl, Hydroxy-(C₁-C₄)-alkyl oder Carboxyl substituierten Heterocyclen,
h) der Aminosucker

— und einen wasserhaltigen Träger.

2. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Isatinderivat der Formel I R¹ Wasserstoff ist und R², R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoff, Hydroxy, Halogen, Methyl-, Sulfogruppen oder NR⁶R⁷-Gruppen darstellen, worin R⁶ und R⁷ Wasserstoff bedeuten.

3. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel I Isatin ist.

4. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die im Anspruch 1 unter a) näher bezeichneten primären aliphatischen Amine ausgewählt sind aus 2-Aminoethanol, 2-Methoxyamin, 2-Ethoxyethylamin, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, 2-Aminopropanol, 3-Aminopropanol, 2,3-Dihydroxypropylamin, 4-Hydroxypropylamin, 2-Aminopropan-1,3-diol, 2-Amino-2-methylpropanol, 2-Amino-2-methylpropan-1,3-diol, 2-Amino-2-hydroxymethylpropan-1,3-diol, Tetrahydroxypentylaminen, Pentahydroxyhexylaminen, 1,2-Diaminoethan, 1,2-Diaminopropan, 1,3-Diaminopropan, 1,3-Diamino-2-propanol, 2-(2-Aminoethylamino)-ethylamin, 2-(2-Aminoethylamino)-ethanol, 3-(2-Aminoethylamino)-propylamin, 3-(2-Aminoethylamino)-propanol.

5. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die heterocyclischen oder isocyclischen aromatischen Verbindungen ohne primäre Aminogruppe ausgewählt sind aus Indolin, Indol, Pyrrol, 1-Methylpyrrol, 2-Methylpyrrol, 3-Methylpyrrol, 2,5-Dimethylpyrrol, Pyrazol, 3-Methylpyrazol, Imidazol, Indoxylacetat, Tetrahydrochinolin, Tetrahydroisochinolin, 2-Indolcarbonsäure, 3-Indolylessigsäure, 4-Dimethylaminopyridin, 2,6-Dihydroxy-3,4-dimethylpyridin, Pyrrol-2-carbonsäure, 2-Methylresorcin.

6. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß aromatischen Carbon- und Sulfonsäuren mit primärer Aminogruppe ausgewählt sind aus 2-, 3- und 4-Aminobenzoessäure, 2-, 3- und 4-Phenylelessigsäure, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Diaminobenzoessäure, 4- oder 5-Aminosalicylsäure, 3-Amino-4-hydroxybenzoessäure, 4-Amino-3-hydroxybenzoessäure, 2-, 3- und 4-Aminobenzolsulfonsäure, 4-Amino-3-hydroxynaphthalin-1-sulfonsäure, 3-Aminophthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-Aminoisophtalsäure.

7. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anilinderivate der Formel II ausgewählt sind aus 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 2,4,5-Triaminophenol, Pentaminobenzol, Hexaminobenzol, 2,4,6-Triaminoresorcin, 4,5-Diaminobrenzkatechin, 4,6-Diaminopyrogallol, 2,5-Dihydroxy-4-morpholinoanilin, 3,5-Diamino-4-hydroxybrenzkatechin.

8. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Anilinderivate der Formel III ausgewählt sind aus 2-(2,5-Diaminophenyl)-ethanol, 2-, 3-Aminomethyl-4-aminophenol, 3-(2,5-Diaminophenyl)-propanol, 2-Aminomethyl-4-aminophenol, 2-Aminomethyl-5-aminophenol, 2-(2,4-Diaminophenyl)ethanol.

9. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Dianiline der Formel IV ausgewählt sind aus 4,4'-Diaminostilben, 4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure, Natriumsalz, 4,4'-Diaminodiphenylmethan, 4,4'-Diaminodiphenylsulfid, 4,4'-Diaminodiphenylsulfoxid, 4,4'-Diaminodiphenylamin, 4,4'-Diaminobenzophenon, 4,4'-Diaminobenzodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyl, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 1,3-Bis-(2,4-diaminophenoxy)-propan, 1,8-Bis-(2,5-diaminophenoxy)-3,6-dioxaocan.

10. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die nicht-aromatischen unsubstituierten oder mit einer der Gruppen Amino-(C₁-C₄)-alkyl, Hydroxy-

(C₁—C₄)-alkyl oder Arboxyl substituierten Heterocyclen ausgewählt sind aus Piperidin, Piperazin, 1-(2-Aminooctyl)-piperazin, 1-(2-Hydroxyethyl)-piperazin, 3-Pyrrolin, Pyrrolidin, Thiazolidin, Thiazolidin-4-carbonsäure, Piperidin-2-carbonsäure, Piperidin-3-carbonsäure, Piperidin-4-carbonsäure.

11. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Aminozucker ausgewählt ist aus D-Glucosamin und D-Galactosamin.

12. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze enthalten ist.

13. Mittel zum Färben von keratinhaltigen Fasern nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Salz ausgewählt ist aus der Gruppe Ammoniumcarbonat, Ammoniumacetat, Natriumacetat, Lithiumacetat, Kaliumacetat, Natriumglykolat, Natriumlactat, Calciumgluconat.

14. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, mindestens ein primäres aliphatisches Amin, das in der C-Kette mindestens eine zusätzliche Gruppe NR⁸R⁹ oder OR¹⁰ trägt, in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

15. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, mindestens eine heterocyclische oder isocyclische aromatische Verbindung ohne primäre Amingruppe in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

16. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, mindestens eine aromatische Carbon- oder Sulfonsäure mit primärer Aminogruppe in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

17. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, mindestens ein Anilinderivat der Formel II in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

18. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, mindestens ein Anilinderivat der Formel III in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

19. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, mindestens ein Dianilinderivat der Formel IV in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

20. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, mindestens eine nicht-aromatische unsubstituierte oder mit einer der Gruppen Amino-(C₁—C₄)-alkyl, Hydroxy-(C₁—C₄)-alkyl oder Carboxyl substituierten heterocyclischen Verbindung in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

21. Haarfärbemittel enthaltend mindestens ein Isatin der Formel I in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, mindestens einen Aminozucker in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 6 bis 20 mmol, jeweils bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung, und einen wasserhaltigen Träger.

22. Haarfärbemittel nach Anspruch 14 bis 21 enthaltend zusätzlich ein Salz ausgewählt aus der Gruppe der Ammonium-, Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Barium-, Aluminium-, Titan-, Mangan-, Eisen-, Kobalt-, Nickel-, Kupfer-, Silber-, Zink-, Lanthan-, Cer-, Praseodym-, Neodym- und Gadoliniumsalze in einer Menge von 0,3 bis 65, vorzugsweise 2 bis 15 mmol, bezogen auf 100 g der gesamten Färbemittelzubereitung.